

Docket No. 21657



THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Kenji ISHIZEKI, et al.

GAU: 1711

SERIAL NO: 10/000,019

EXAMINER:

FILED: December 4, 2001

FOR: CURABLE COMPOSITION, CURED COATING FILM AND COATED SUBSTRATE

REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number [US App No], filed [US App Dt], is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
JAPAN	2000-375748	December 11, 2000
JAPAN	2001-327644	October 25, 2001

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

RECEIVED

MAR 21 2002

TC 1700

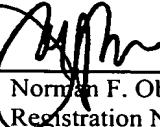
- are submitted herewith
- will be submitted prior to payment of the Final Fee
- were filed in prior application Serial No. filed
- were submitted to the International Bureau in PCT Application Number . Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- (B) Application Serial No.(s)
 - are submitted herewith
 - will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

William E. Beaumont

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Registration Number 30,995

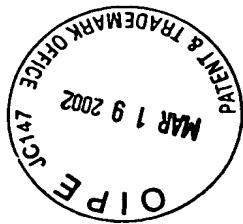

Norman F. Oblon
Registration No. 24,618



22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 10/98)

10/000,019



日本特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2000年12月11日

出願番号
Application Number:

特願2000-375748

出願人
Applicant(s):

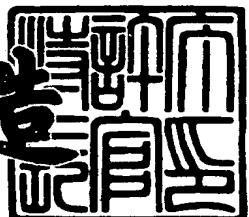
旭硝子株式会社

RECEIVED
MAR 21 2002
TC 1700

2001年11月26日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3103375

【書類名】 特許願

【整理番号】 20000694

【提出日】 平成12年12月11日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 C09D 4/02

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内

【氏名】 石関 健二

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内

【氏名】 山本 博嗣

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内

【氏名】 山本 雄一

【特許出願人】

【識別番号】 000000044

【氏名又は名称】 旭硝子株式会社

【代理人】

【識別番号】 100086689

【弁理士】

【氏名又は名称】 松井 茂

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 002071

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

特2000-375748

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9005842

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 硬化性組成物、硬化被膜および被覆基材

【特許請求の範囲】

【請求項1】 活性エネルギー線硬化性の重合性官能基を1個以上有する化合物(A)と、ポリフルオロアルキル基を有する重合性モノマー(a)および光硬化性官能基を有する重合性モノマー(b)を共重合して得られた含フッ素共重合体(B)と、光重合開始剤(C)とを含有することを特徴とする硬化性組成物。

【請求項2】 化合物(A)100質量部に対して、含フッ素共重合体(B)を0.01~20質量部、光重合開始剤(C)を0.01~20質量部含有する請求項1に記載の硬化性組成物。

【請求項3】 請求項1または2に記載の硬化性組成物を用いて形成される硬化被膜。

【請求項4】 基材の少なくとも一方の面に、請求項3に記載の硬化被膜を有することを特徴とする被覆基材。

【請求項5】 前記基材がフォトマスクである請求項4に記載の被覆基材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、耐摩耗性、透明性、防汚性、非粘着性(剥離性)に優れた硬化被膜を形成しうる硬化性組成物、該硬化性組成物を用いて形成される硬化被膜、および該硬化被膜を有する被覆基材に関する。

【0002】

【従来の技術】

レンズ、ディスプレー、フォトマスクなどの基材の表面に形成される保護膜には、ハードコート性、防汚性、非粘着性などが求められる。

【0003】

しかし、従来、基材の表面に上記複数の性能を有する保護膜を形成するためには、硬質の被膜を形成するためのハードコート加工と、撥水性または撥油性などの低表面張力性を有する被膜を形成するための防汚非粘着加工とを、別々に行な

う必要があった。そのため、工程が増え、コストの増加につながっていた。

【0004】

したがって、コストを下げるために、上記複数の性能を満足させる被膜を一度の工程で形成する様々な試みが提案されている。たとえば、特開平10-104403号公報には、紫外線硬化型樹脂とフッ素原子含有アルキルアルコキシランとを含むオリゴマーからなる硬化膜を有するシート、特開平6-211945号公報には、アルキルフルオロアクリレートと相溶性のないアクリレートとアルキルフルオロアクリレートからなる硬化膜を有するシート、特開平11-305420号公報には、レジストとの剥離性を改良したフォトマスク用保護層、が開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、特開平10-104403号公報では、紫外線硬化型樹脂とフッ素原子含有のオリゴマーとの反応性が乏しいため、経時的にフッ素原子含有のオリゴマーがブリードアウトする問題があった。また、特開平6-211945号公報では、両者の相溶性が乏しいために、均一な被膜が得られず、透明性のあるきれいな外観の被膜を得にくい問題があった。そして、特開平11-305420号公報では、加熱硬化工程が必要であるため生産性が低い問題があった。

【0006】

本発明は、防汚性および剥離性を有し、かつ耐摩耗性に優れ、さらに長期間の使用においても該性能が劣化しない硬化被膜を、一度の塗布工程で形成できる硬化性組成物、および該硬化性組成物を用いて形成される硬化被膜を有する被覆基材の提供を目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明は、活性エネルギー線硬化性の重合性官能基を1個以上有する化合物（A）と、ポリフルオロアルキル基を有する重合性モノマー（a）および光硬化性官能基を有する重合性モノマー（b）を共重合して得られた含フッ素共重合体（B）と、光重合開始剤（C）とを含有することを特徴とする硬化性組成物を提供す

る。

【0008】

上記発明においては、前記化合物（A）100質量部に対して、前記含フッ素共重合体（B）を0.01～20質量部、前記光重合開始剤（C）を0.01～20質量部含むことが好ましい。

【0009】

また、本発明は、前記硬化性組成物を用いて形成される硬化被膜を提供する。さらに、本発明は、基材の少なくとも一方の面に前記硬化被膜を有することを特徴とする被覆基材を提供する。上記発明においては、前記基材がフォトマスクであることが好ましい。

【0010】

本発明によれば、防汚性および剥離性を有し、かつ耐摩耗性に優れ、さらに長期間の使用においても該性能が劣化しない硬化被膜を、一度の塗布工程で形成できる硬化性組成物、該硬化性組成物を用いて形成される上記性能を有する硬化被膜、および該硬化被膜を有する被覆基材を提供できる。

【0011】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の硬化性組成物の各成分について説明する。なお、以下の説明において、アクリロイル基およびメタクリロイル基を総称して（メタ）アクリロイル基といい、（メタ）アクリロイルオキシ基、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリレートなどの表現も同様とする。

【0012】

まず、活性エネルギー線硬化性の重合性官能1個以上有する化合物（A）（以下、単に化合物（A）という。）について説明する。

【0013】

化合物（A）のうち、活性エネルギー線によって重合しうる重合性官能基を1個有する化合物（以下、単に単官能性化合物という。）としては、（メタ）アクリロイル基を有する化合物が好ましく、特にアクリロイル基を有する化合物が好ましい。また、その他に水酸基、エポキシ基などの官能基を有していてもよい。上

記単官能性化合物としては、たとえば以下のものが挙げられる。

【0014】

アルキル(メタ)アクリレート(アルキル基の炭素数は1~13)、アリル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、ブタンジオール(メタ)アクリレート、ブトキシトリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、*t*-ブチルアミノエチル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-シアノエチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、2,3-ジブロモプロピル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、2(2-エトキシエトキシ)エチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、グリセロール(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、ヘプタデカフルオロデシル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメチルアンモニウムクロリド、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシトリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシテトラエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシ化シクロデカトリエン(メタ)アクリレート、モルホリン(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、オクタフルオロベンチル(メタ)アクリレート、フェノキシヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシテトラエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシヘキサエチレングリコール(メタ)

) アクリレート、フェノキシ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、スルホン酸ソーダエトキシ(メタ)アクリレート、テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、ビニルアセテート、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルピロリドン、N-ビニルホルムアミド、モルホリノ(メタ)アクリレート、2-モルホリノエチル(メタ)アクリレート。

【0015】

また、活性エネルギー線硬化性の重合性官能基を2個以上有する化合物(以下、単に多官能性化合物という。)としては、特開平11-240103号公報の段落番号0016~0020、0023~0047に記載された化合物が好ましく挙げられる。

【0016】

好ましい多官能性化合物としては、(メタ)アクリロイル基から選ばれる1種以上の重合性官能基を2個以上(2~50個が好ましく、より好ましくは3~30個)有する化合物が挙げられる。その中でも(メタ)アクリロイルオキシ基を2個以上有する化合物、すなわち多価アルコールなどの2個以上の水酸基を有する化合物と(メタ)アクリル酸とのポリエステルが好ましい。また、上記重合性官能基以外に種々の官能基または結合を有する化合物であってもよい。特に、ウレタン結合を有する(メタ)アクリロイル基含有化合物(以下、アクリルウレタンという。)と、ウレタン結合を有しない(メタ)アクリル酸エステル化合物が好ましい。

【0017】

上記アクリルウレタンとしては、1) ペンタエリスリトールまたはその多量体であるポリペンタエリスリトールとポリイソシアネートとヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとの反応生成物であるアクリルウレタンであり、かつ、活性エネルギー線硬化性の重合性官能基を3個以上(より好ましくは4~20個)有する多官能性化合物、または2) ペンタエリスリトールまたはポリペンタエリスリトールの水酸基含有ポリ(メタ)アクリレートとポリイソシアネートとの反応生成物であるアクリルウレタンであり、かつ、活性エネルギー線硬化性の重合性官能

基を3個以上（より好ましくは4～20個）有する多官能性化合物、が挙げられる。

【0018】

また、ウレタン結合を有しない（メタ）アクリル酸エステル化合物としては、ペンタエリスリトール系ポリ（メタ）アクリレート、またはイソシアヌレート系ポリ（メタ）アクリレートが挙げられる。なお、ペンタエリスリトール系ポリ（メタ）アクリレートとは、ペンタエリスリトールまたはポリペンタエリスリトルと（メタ）アクリル酸とのポリエステル（好ましくは活性エネルギー線硬化性の重合性官能基を4～20個有する。）をいう。また、イソシアヌレート系ポリ（メタ）アクリレートとは、トリス（ヒドロキシアルキル）イソシアヌレート、またはトリス（ヒドロキシアルキル）イソシアヌレートの1モルに1～6モルのカプロラクトンまたはアルキレンオキシドを付加して得られる化合物と、（メタ）アクリル酸とのポリエステル（好ましくは活性エネルギー線硬化性の重合性官能基を2～3個有する。）をいう。

【0019】

本発明においては、上記の好ましい多官能性化合物と、他の活性エネルギー線硬化性の重合性官能基を2個以上有する多官能性化合物（特に多価アルコールのポリ（メタ）アクリレート）とを併用してもよい。

【0020】

化合物（A）において、上記単官能性化合物または上記多官能性化合物の割合は特に制限されない。

【0021】

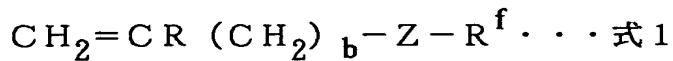
次に、含フッ素共重合体（B）について説明する。

本発明における含フッ素共重合体（B）は、ポリフルオロアルキル基を有する重合性モノマー（a）（以下、単に重合性モノマー（a）という。）および光硬化性官能基を有する重合性モノマー（b）（以下、単に重合性モノマー（b）という。）を共重合して得られた化合物である。

【0022】

重合性モノマー（a）としては、下式1で表される化合物が好ましい。

【化1】



ただし、式1中の記号は以下の意味を示す。

R：水素原子または炭素数1～4のアルキル基。

b：0～6の整数。

Z：単結合、 $-CH_2-$ 、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ および $-OCO-$ からなる群より選ばれる基。

R^f ：炭素数2～40のポリフルオロアルキル基または炭素数2～40のポリフルオロアルケニル基。ただし、基中の水素原子の1個以上が水酸基またはハロゲン原子に置換されていてもよく、炭素-炭素結合間にエーテル性酸素原子またはチオエーテル性硫黄原子が挿入されていてもよい。

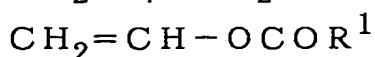
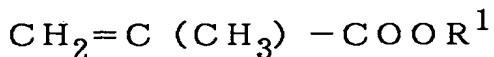
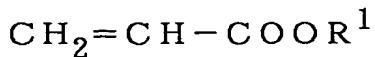
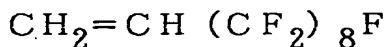
【0023】

Rとしては、水素原子またはメチル基が好ましい。

R^f としては、炭素数2～22のポリフルオロアルキル基が好ましく、炭素数4～18のポリフルオロアルキル基がより好ましく、炭素数6～14のポリフルオロアルキル基がさらに好ましい。特にアルキル基の水素原子の全てがフッ素原子に置換された、炭素数6～14の直鎖のペルフルオロアルキル基が好ましい。

【0024】

重合性モノマー(a)としては、具体的には下記の化合物が好ましく挙げられる。



ただし、 R^1 は以下の基を示す(m:4～12の偶数、q:2～6の整数)。

$F(CF_2)_m-$ 、 $(CF_3)_2CF(CF_2)_m-$ 、 $H(CF_2)_m-$ 、 $F(CF_2)_m(CH_2)_q-$ 、 $(CF_3)_2CF(CF_2)_m(CF_2)_q-$ 、 $(CF_3)_2C(CH_3)$

) $(CH_2)_q^-$ 、 $CF_3CHFCF_2(CH_2)_q^-$ 、 $H(CF_2)_m(CH_2)_q^-$ 、
 $(CF_3)_2C=CF^-$ 、 $F(CF_2)_mCH=CH(CH_2)_q^-$ 、 $F(CF_2)_mC$
 $H_2CHI(CH_2)_q^-$ 、 $(CF_3)_2CF(CF_2)_mCH_2CHI(CH_2)_q^-$ 、
 $F(CF_2)_mCH_2CH(OH)(CH_2)_q^-$ 、 $(CF_3)_2CF(CF_2)_mCH_2$
 $CH(OH)(CH_2)_q^-$ 、 $CF_3O[CF(CF_3)CF_2O]_mCF(CF_3)$
 $^-$ 、 $CF_3CHFO(CF_2)_3^-$ 、 $F(CF_2)_3OCF_2(CF_3)(CH_2)_q^-$
 $、(CF_3)_2CH^-$ 、 $F(CF_2)_m(CH_2)_qO(CH_2)_q^-$ 。

【0025】

また、重合性モノマー(a)としては上記以外に、 $F(CF_2)_mCH_2NHC$
 $OCLR' = CH_2$ (R' は水素原子またはメチル基を示す。)などの(メタ)アクリル酸アミドも好ましく挙げられる。

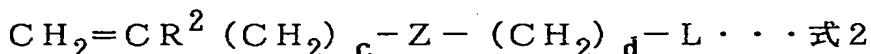
【0026】

含フッ素共重合体(B)において、全重合性モノマーに対する上記重合性モノマー(a)の割合は、20モル%以上が好ましく、より好ましくは20~95モル%、特に30~90モル%が好ましい。上記の割合が20モル%未満では、充分な表面耐汚染性が発揮されず、長期間の使用において汚れなどが著しくなることがある。

【0027】

また、重合性モノマー(b)としては、下式2で表される化合物が好ましい。

【化2】



ただし、式2中の記号は以下の意味を示す。

R^2 : 水素原子または炭素数1~4のアルキル基。

c, d : それぞれ独立に、0~6の整数。

Z : 上記と同じ。

L : 光硬化性官能基のうち熱重合性を有しない基。

【0028】

Lとしては、シンナモイル基が好ましい。たとえば、Lがシンナモイルオキシ基である重合性モノマー(b)は、式2においてLの代わりに水酸基を有する不

飽和化合物とシンナモイルクロリドとを反応させて得られる。

【0029】

重合性モノマー（b）としては、具体的には、アリルアルコールーアルキレンオキシド付加物の桂皮酸エステル、アクリル酸（2-ヒドロキシエチル）エステルの桂皮酸エステル、アリルシンナメートなどが挙げられる。

【0030】

含フッ素共重合体（B）において、全重合性モノマーに対する上記重合性モノマー（b）の割合は、5モル%以上が好ましく、より好ましくは5～80モル%、さらに好ましくは10～70モル%、特に10～50モル%が好ましい。上記の割合が5モル%未満では、充分な硬度を有する光硬化被膜が形成されず、長期間の使用において汚れなどが著しくなることがある。

【0031】

さらに、含フッ素共重合体（B）は、上記重合性モノマー（a）および（b）に加えて、他の重合性モノマー（c）を共重合して得られるものであってもよい。

【0032】

重合性モノマー（c）は、ポリフルオロアルキル基および光硬化性官能基を有さない重合性モノマーが好ましい。具体的には、分子量100～3,000のポリオキシプロピレングリコールモノアルキルエーテル（メタ）アクリレートなどのポリオキシアルキレン鎖を有する重合性モノマーが挙げられる。

【0033】

また、その他に下記の化合物が挙げられる。

メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、クロロエチルビニルエーテル、

エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレン、シクロヘキセン、スチレン、 α -メチルスチレン、

メチルアリルエーテル、エチルアリルエーテル、ブチルアリルエーテル、シクロヘキシルアリルエーテル、

酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、吉草酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、ベオバ9およびベオバ10（商品名、シェル化学社製）（炭素数9または炭素数10の分岐脂肪酸のビニルエステル）、バーサティック酸ビニル、酢酸アリル、

（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、

クロトン酸エチル、クロトン酸ブチル、クロトン酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸アミド、アクリロニトリル、2,4-ジシアノブテン-1、イソブレン、ブタジエン、

塩化ビニル、塩化ビニリデン、トリフルオロクロロエチレン、テトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデンなど。

【0034】

上記のなかでも炭素数1～15程度の直鎖状、分岐状または脂環状のアルキル基を有する化合物が好ましい。

【0035】

重合性モノマー（c）を用いることにより、含フッ素共重合体（B）の造膜性の改良、含フッ素共重合体（B）の上記化合物（A）に対する相溶性および分散性の改善、硬化性組成物における表面移行性などの改善のほか、硬化性組成物の貯蔵安定性を向上させる効果もある。

【0036】

含フッ素共重合体（B）において、全重合性モノマーに対する上記重合性モノマー（c）の割合は75モル%以下が好ましい。すなわち、全重合性モノマーに対する上記重合性モノマー（a）および（b）の合計割合が25モル%以上が好ましい。上記合計割合が25モル%未満では、充分な耐候性、表面耐汚染性を發揮できない。

【0037】

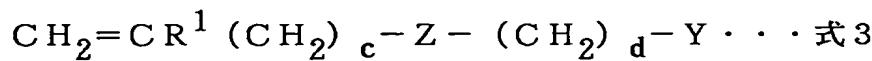
さらに、含フッ素共重合体（B）は、上記重合性モノマー（a）と光硬化性官能基を導入しうる官能基を有する重合性モノマー（d）（以下、単に重合性モノマー（d）という。）とを共重合して得られる含フッ素共重合体（D）に、光硬

化性官能基を導入して得られるものであってもよい。この場合、光硬化性官能基としては（メタ）アクリロイル基、シンナモイル基またはアジド基が好ましい。

【0038】

重合性モノマー（d）としては、たとえば下式3で表される化合物が挙げられる。

【化3】



ただし、式3中の記号は以下の意味を示す

R^1 、Z、c、d：上記と同じ。

Y：光硬化性官能基を導入しうる基を有する基。

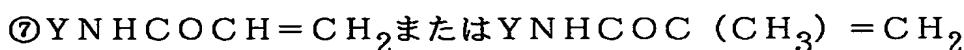
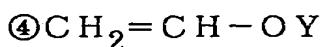
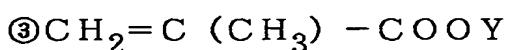
【0039】

Yとしては、水酸基、エポキシ基、アミノ基、イソシアネート基またはカルボキシル基を有する炭素数1～20の置換または非置換の有機基が好ましく、特に水酸基またはエポキシ基を有する有機基が好ましい。

【0040】

重合性モノマー（d）としては、下記の化合物が挙げられる。ただし、下式において、Yは上記と同じ意味を表す。

①（メタ）アクリル酸エステルなどの重合性カルボン酸



【0041】

重合性モノマー（d）としては、具体的には以下の化合物が好ましく挙げられる。

（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸（2-ヒドロキシエチル）エステル、（メタ）アクリル酸（3-ヒドロキシプロピル）エステル、（メタ）アクリル

酸（3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル）エステル、（メタ）アクリル酸（3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル）エステル、（2-ヒドロキシエチル）アリルエーテル、N-メチロールアクリルアミド、コハク酸モノ（2-メタクリロイルオキシエチル）エステル、フタル酸モノ（2-メタクリロイルオキシエチル）エステル、グリシジル（メタ）アクリレート、（メタ）アリルグリシジルエーテル、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{PO(OH)}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{PO(OH)}_2$ など。

【0042】

上記含フッ素共重合体（D）に光硬化性官能基を導入する方法としては、たとえば水酸基を有する含フッ素共重合体（D）に、アクリルクロリドまたはシンナモイルクロリドを反応させることにより、アクリロイルオキシ基またはシンナモイルオキシ基を導入できる。なお、含フッ素共重合体（D）に光硬化性官能基を導入して得られる含フッ素共重合体（B）には光硬化性官能基を導入しうる基が残っていてもよい。この場合、含フッ素共重合体（B）の上記化合物（A）に対する分散性が向上し、含フッ素共重合体（B）の造膜性が向上する。

【0043】

本発明で用いられる含フッ素共重合体（B）は、例えば以下の方法により得られる。

（1）上記重合性モノマー（a）および上記重合性モノマー（b）を共重合する。なお、必要に応じて上記重合性モノマー（c）を共重合してもよい。

（2）上記重合性モノマー（a）および上記重合性モノマー（d）を共重合して含フッ素共重合体（D）を得た後、該含フッ素共重合体（D）の光硬化性官能基を導入しうる官能基の少なくとも一部に光硬化性官能基を導入する。なお、含フッ素共重合体（D）を得る際に、必要に応じて上記重合性モノマー（c）を共重合してもよい。

【0044】

重合方法は、特に制限されず、溶液重合、乳化重合、懸濁重合、バルク重合などの方法が採用でき、所定量の上記各重合性モノマーに、重合開始剤、電離性放射線などの重合開始源を作用させることにより重合できる。また、適当な連鎖移

動剤を添加して分子量を調節したり、上記化合物（A）の存在下で重合を行うこともできる。その他の諸条件は、通常の溶液重合、乳化重合、懸濁重合、バルク重合などを行う際と同様の条件で行うことができる。

【0045】

含フッ素共重合体（B）の分子量は、300～100,000が好ましく、1,000～50,000がより好ましい。特に本発明の硬化性組成物を無溶剤で用いる場合（たとえばシーリング材など）には、含フッ素共重合体（B）の分子量が大きいと作業性が極めて悪くなるため、分子量は15,000以下が好ましく、特に10,000以下が好ましい。

【0046】

本発明の硬化性組成物における含フッ素共重合体（B）の量は、前記化合物（A）100質量部に対して0.01～20質量部が好ましく、特に0.3～7質量部が好ましい。

【0047】

次に、光重合開始剤（C）について説明する

光重合開始剤としては、アリールケトン系光重合開始剤（たとえばアセトフェノン類、ベンゾフェノン類、アルキルアミノベンゾフェノン類、ベンジル類、ベンゾイン類、ベンゾインエーテル類、ベンジルジメチルケタール類、ベンゾイルベンゾエート類、 α -アシロキシムエステル類など）、含硫黄系光重合開始剤（たとえばスルフィド類、チオキサントン類など）、アシルホスフィンオキシド系光重合開始剤、ジアシルホスフィンオキシド系光重合開始剤などの公知のものが好ましく使用できる。また、複数の光重合開始剤を使用してもよい。

【0048】

なお、本発明の硬化性組成物の硬化被膜をフォトマスクの保護膜として用いる場合は、365nmにおけるモル当たりの吸光係数（e）が100（リットル/mol/cm）以下の光重合開始剤を使用するのが好ましい。吸光係数とは、物質が光を吸収する度合いを表す係数で、物質固有の定数であり、厚さsの物質層を光が通過する間に強さが I_0 から I になったとすれば、下記式で表されるeを吸光係数（単位：リットル/mol/cm）という。

【0049】

【数1】

$$I = I_0 \times 10^{(-es)}$$

したがって、上記の場合、波長365nmの透過性の点から、アセトフェノン系、ベンゾイン系、ベンゾフェノン系光重合開始剤が好ましい。特に、アセトフェノン系光重合開始剤が好ましい。具体的には、特開平11-268196号公報の段落番号0063～0065に記載された化合物が挙げられる。

【0050】

本発明の硬化性組成物における光重合開始剤(C)の量は、前記化合物(A)100質量部に対して0.01～20質量部が好ましく、特に0.1～10質量部が好ましい。

【0051】

本発明の硬化性組成物は、上記の基本的成分のほかに、下記の溶剤および種々の配合剤を含むことができる。

【0052】

[溶剤]

本発明の硬化性組成物は、該組成物の粘度の調整、保存安定性向上を目的として、溶剤を含むことができる。溶剤としては、脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、アルコール類、ケトン類、エステル類、エーテル類、エステルアルコール類、ケトンアルコール類、エーテルアルコール類、ケトンエーテル類、ケトンエステル類、エステルエーテル類が挙げられる。特に、アルコール類を用いた場合、保存安定性が向上するので好ましい。アルコール類としては、炭素数1～10のアルキルアルコールが好ましく、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、イソアミルアルコール、ヘキシルアルコールなどが挙げられる。

【0053】

溶剤の使用量は、上記化合物(A)と上記含フッ素共重合体(B)の合計量を100質量部としたときに、500質量部以下が好ましい。

【0054】

【密着性向上剤】

本発明の硬化性組成物は、硬化被膜と基材との密着性を向上させるために、シランカップリング剤、ポリシラザンなどの密着性向上剤を含んでいてもよい。

【0055】

シランカップリング剤としては、公知の化合物を用いることができる。本発明においては、(メタ)アクリロイルオキシ基、アミノ基、メルカプト基、エポキシ基、イソシアネート基などの官能基を有する化合物が好ましい。具体的には、特開平11-240104号公報の段落番号0068~0072に記載されたシラン類が挙げられる。

【0056】

使用方法としては硬化性組成物へ添加する方法、または、基材の表面にあらかじめ密着性向上剤を薄層コートした後、硬化性組成物を塗工する方法が挙げられる。

【0057】

【脱水剤】

本発明の硬化性組成物には、その貯蔵安定性をさらに改良するために脱水剤を添加してもよい。

【0058】

脱水剤としては、①オルトギ酸メチル、オルトギ酸エチルなどのオルトギ酸アルキル、②オルト酢酸メチル、オルト酢酸エチルなどのオルト酢酸アルキル、③メチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシランなどの加水分解性有機シリコン化合物、④加水分解性有機チタン化合物などが挙げられる。本発明においては、コストおよび効果の点からビニルトリメトキシシランまたはテトラエトキシシランが特に好ましい。

【0059】

脱水剤の使用量は、化合物(A)と含フッ素共重合体(B)の合計量を100質量部としたときに、30質量部以下が好ましい。脱水剤の使用量が上記より多いと、硬化性組成物の硬化性および柔軟性に悪影響を及ぼすことがある。

【0060】

〔老化防止剤〕

老化防止剤としては、一般に用いられている酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤を用いることができる。

【0061】

紫外線吸収剤としては、公知の紫外線吸収剤が使用できる。たとえばベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、サリチル酸系、フェニルトリアジン系などの紫外線吸収剤が挙げられる。具体的には、特開平11-268196号公報の段落番号0078に記載された化合物のほか、2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロピル-3-(3-(ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシ-5-t-ブチルフェニル)プロピオネート、2-[4-(2-ヒドロキシ-3-ドデシルオキシプロピルオキシ)-2-ヒドロキシフェニル]-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-[4-(2-ヒドロキシ-3-トリデシルオキシプロピルオキシ)-2-ヒドロキシフェニル]-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-(4-ヘキシルオキシ-2-ヒドロキシフェニル)-4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジンなどが挙げられる。

【0062】

本発明においては、2-(2-ヒドロキシ-5-(2-アクリロイルオキシエチル)フェニル)ベンゾトリアゾール、2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロピル3-(3-(ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシ-5-t-ブチルフェニル)プロピオネートなど分子内に重合性官能基を持つものが特に好ましい。

【0063】

光安定剤としては、合成樹脂用光安定剤として使用されているヒンダードアミン系光安定剤が好ましく挙げられる。具体的には、特開平11-268196号公報の段落番号0080に記載された化合物が挙げられる。

【0064】

酸化防止剤としては、2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾールなどのヒンダードフェノール系酸化防止剤、トリフェニルホスファイトなどのリン系酸化防止

剤などが挙げられる。

【0065】

【その他】

その他の配合剤として、シリコーン樹脂系レベリング剤、アクリル樹脂系レベリング剤などレベリング剤や、ポリジメチルシロキサンなどのシリコーン樹脂系消泡剤などが使用できる。

【0066】

次に、基材について説明する。

本発明で用いられる基材としては、特に制限はなく、芳香族ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレートなどの芳香族ポリエステル、ポリアリレート、ポリイミド、ポリエーテルサルファン、ポリサルファン、ポリアミド、セルローストリニアセテート、フッ素樹脂、アクリル樹脂、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート樹脂（たとえばC R-39）、核ハロゲン置換芳香環を有するジメタクリレートと芳香環を有する1官能性单量体との共重合体、ポリイソシアネートとポリチオールとの共重合体、メタクリル酸メチル／スチレン樹脂、メタクリル酸トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカ-8-イル／スチレン樹脂、メタクリル酸トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカ-8-イル／スチレン／架橋性多官能モノマーの共重合体、芳香環含有ジ（メタ）アクリレート／芳香環含有单量体／水酸基含有单量体の共重合体、芳香環含有ジ（メタ）アクリレート／芳香環含有单量体／エポキシ基含有单量体の共重合体、核ハロゲン置換芳香環とアルキレングリコール基を含有するジ（メタ）アクリレート／芳香環含有单量体／芳香環とエポキシ基を含有する化合物の共重合体、およびスチレン誘導体／エチレングリコールジメタクリレート／特定のジアクリレート化合物／特定のエポキシ变成ジ（メタ）アクリレートの共重合体などの各種合成樹脂を用いることができる。

【0067】

本発明においては、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル、アクリル樹脂、ポリカーボネートなどの透明樹脂やガラスなどの基板に、硝酸銀系やハロゲン化銀系の感光剤をゼラチンに分散させた感光乳剤を塗布したエマルジョン

乾板を用いて作製されるフォトマスク（エマルジョンマスク）が好ましい。

【0068】

本発明の硬化性組成物を用いて形成される硬化被膜を有する被覆基材（たとえばフォトマスク）は、以下のようにして得られる。

【0069】

エマルジョン乾板に、露光装置（フォトプロッターなど）により所定のパターンを描画記録し、その描画されたエマルジョン乾板を現像処理（現像、定着、水洗、乾燥）した後、修正・検査の工程を経て得られるフォトマスク原版の乳剤層の膜面の表面に、上記硬化性組成物を均一に塗布し、乾燥させて硬化性組成物に含まれる溶剤を除いた後、活性エネルギー線を照射して該硬化性組成物を硬化させて硬化被膜（保護層）を形成する。

【0070】

本発明の硬化性組成物を基材の表面に塗布する方法としては、特に制限されず、ダイコート法、スピンドルコート法、ディップコート法、フローコート法、ロールコート法、スプレーコート法などを採用できる。本発明においては、生産性および表面外観の点からスプレーコート法またはダイコート法が好ましく採用される。

【0071】

また、本発明の硬化性組成物を硬化させる活性エネルギー線としては、特に制限されず、紫外線、電子線またはその他の活性エネルギー線を使用できるが、装置が簡単で生産性にも優れる紫外線が特に好ましい。紫外線源としては、キセノンランプ、パルスキセノンランプ、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高压水銀灯、メタルハライドランプ、カーボンアーク灯、タンゲステンランプなどが使用できる。

【0072】

本発明の硬化性組成物を用いて形成される硬化被膜の厚さは0.1～50μmが好ましく、0.3～30μmより好ましい。硬化被膜の厚さが50μm超では活性エネルギー線による硬化が不充分になり基材との密着性が損なわれやすく、0.1μm未満では硬化被膜の耐摩耗性および耐擦傷性が不充分となるおそれがある。

【0073】

【実施例】

以下、本発明を例を挙げて説明するが、本発明はこれらに限定されない。なお、基材として、例1～8では透明な芳香族ポリカーボネート樹脂板（厚さ3mm）を用い、例9、10では通常のエマルジョン乾板に常法により所定のパターンを描画したあと後、現像処理して作製されたフォトマスク原版を用いた。また、各例で得られたサンプルについての各種物性の測定および評価は以下に示す方法で行い、その結果を表1に示した。

【0074】

【耐摩耗性】

JIS-R3212における耐摩耗試験法により、2つのCS-10F磨耗輪にそれぞれ500gの重りを組み合わせ100回転させたときの曇価（ヘーズ）をヘーズメータにて測定し、摩耗試験前後のヘーズの変化量で示した。

【0075】

【耐傷つき性（鉛筆硬度）】

JIS-K5400に準拠して、鉛筆引っかき試験機を用いて行った。

【0076】

【密着性】

JIS-K5400の碁盤目法に準拠して行った。被膜が剥離せずに残存した碁盤目の数（m）をm/100で表す。

【0077】

【接触角（表面張力）】

25℃において、基材表面に滴下した直径1mmの蒸留水の水滴の接触角を測定した。基材表面上の異なる5ヶ所で測定を行い、その平均値を算出した。

【0078】

【防汚性（指紋ふき取り性）】

基材表面に指を押し当てて指紋を付着させた後、ティッシュペーパーにて拭き取り、皮脂の取れ具合を目視で判断した。

【0079】

[非粘着性（セロテープ剥離）]

基材表面に市販のセロテープをよく密着させた後の剥がれ性を定性的に判断した。

【0080】

[耐候性]

サンシャインウェザーメータを用いて、ブラックパネル温度63℃、降雨12分間、乾燥48分間のサイクルで500時間暴露後の接触角を測定した。

【0081】

(合成例1)

n-ブタノールを開始剤として亜鉛ヘキサシアノコバルテート触媒にてプロピレンオキシドの重合を行い、ポリプロピレンオキシドモノブチルエーテル（平均分子量2,000）を得た。この化合物を2Lのフラスコに300g（0.15モル）計り取り、さらにアセトン500g、トリエチルアミン17.7g（0.17モル）およびハイドロキノンモノメチルエーテル150mgを加え、窒素気流下40℃で10分間攪拌した。

【0082】

続いて、アクリル酸クロリド14.5g（0.16モル）をアセトン100gに溶かした溶液を30分間かけて滴下した後、57℃に昇温し、1時間半攪拌して反応を完結させた。そして、アンモニウム塩を濾別し、濾液を攪拌されている水3Lに滴下し、化合物を再沈殿させた後、析出した化合物を2回水で洗浄した後乾燥し、アクリロイル基およびポリエーテル鎖を有する重合性モノマー（c1）を得た。

【0083】

(合成例2)

合成例1と同様の手順でポリプロピレンオキシドモノブチルエーテル（平均分子量400）を得た。そして、これにアクリル酸クロリドを加えて末端の水酸基をアクリロイル基に変換して、アクリロイル基およびポリエーテル鎖を有する重合性モノマー（c2）を得た。

【0084】

(合成例3)

500mLのフラスコに、アリルアルコール8.7g(0.15モル)を計り取り、さらにアセトン100g、トリエチルアミン17.7g(0.17モル)およびハイドロキノンモノメチルエーテル15mgを加え、窒素気流下40℃で10分間攪拌した。続いて、シンナモイルクロリド26.6g(0.16モル)をアセトン100gに溶かした溶液を30分間かけて滴下した後、57℃に昇温し、1時間半攪拌して反応を完結させた。そして、アンモニウム塩を濾別し、濾液を攪拌されている水3Lに滴下し、化合物を再沈殿させた後、析出した化合物を2回水で洗浄した後、乾燥して、シンナモイル基とアリル基を有する重合性モノマー(b1)を得た。

【0085】

(合成例4)

500mLのフラスコに、上記重合性モノマー(c1)46.16gと、 C_t
 $F_{2t+1}CH_2CH_2OCOCH=CH_2$ (tの平均値9)(以下、重合性モノマー(a1)とする。)23.91gと、アクリル酸(2-ヒドロキシエチル)エスチル5.36gとを、クロロホルム150gおよびイソプロピルアルコール150gの混合溶媒に溶解させ、開始剤としてアゾイソブチロニトリル1.5gを加え、70℃で10時間加熱重合させた。その後、いったん溶媒を除去して光硬化性官能基を有さない含フッ素重合体(D1)を得た。次いで、合成例2と同様の手法で含フッ素重合体(D1)にアクリロイル基を導入し、含フッ素共重合体(B1)(アクリロイル基含量20モル%、質量平均分子量25,000)を得た。

【0086】

[例1]

攪拌機および冷却管を装着した200mLの4つ口フラスコに、酢酸ブチル60g、イソプロピルアルコール20g、ジペンタエリスリトールヘキサクリレート10g、トリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレート10g、2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルホリノプロパン-1-オン0.6g、2-(2-ヒドロキシ-5-(2-アクリロイルオキシエチル)フェ

ニル} ベンゾトリアゾール 0.5 g、シリコーン系レベリング剤「BYK306」（商品名、ビックケミー社製、以下同じ。）0.1 g を加えて溶解させ、さらに N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルトリメトキシシラン 0.2 g、含フッ素共重合体（B1）0.2 g を加えて常温で1時間攪拌して塗工液1を得た。

【0087】

そして、基材にダイコート法により塗工液1を塗工し（ウェット厚さ10μm）、90℃のオーブンで5分間乾燥した後、空気雰囲気中、高圧水銀灯を用いて 500 mJ/cm²（波長300～390 nm領域の紫外線積算エネルギー量、以下同じ。）の紫外線を照射し、厚さ2μmの硬化被膜を形成したサンプルを得た。

【0088】

【例2～6】

含フッ素共重合体（B1）の代わりに、下記の含フッ素共重合体（B2）～（B6）をそれぞれ用いたこと以外は、例1と全く同様にして各サンプルを得た。

【0089】

例2：上記重合性モノマー（a1）、重合性モノマー（c2）、およびアクリル酸（2-ヒドロキシエチル）エステルを40/30/30（モル比）で共重合した後、分子内の水酸基をアクリル酸クロリドを用いてアクリロイル化した含フッ素共重合体（B2）（アクリロイル基含量27モル%、質量平均分子量30,000）を用いて塗工液2を調製した。

【0090】

例3：上記重合性モノマー（a1）、アクリル酸ステアリルエステル、およびアクリル酸（2-ヒドロキシエチル）エステルを35/25/40（モル比）で共重合した後、分子内の水酸基をアクリル酸クロリドを用いてアクリロイル化した含フッ素共重合体（B3）（アクリロイル基含量36モル%、質量平均分子量9,000）を用いて塗工液3を調製した。

【0091】

例4：上記重合性モノマー（a1）、アクリル酸ブチルエステル、およびア

リル酸（2-ヒドロキシエチル）エステルを35/50/15（モル比）で共重合した後、分子内の水酸基をアクリル酸クロリドを用いてアクリロイル化した含フッ素共重合体（B4）（アクリロイル基含量14モル%、質量平均分子量9,000）を用いて塗工液4を調製した。

【0092】

例5：上記重合性モノマー（a1）、重合性モノマー（b1）、およびアクリル酸ステアリルエステルを40/20/40（モル比）で共重合して得た含フッ素共重合体（B5）（アクリロイル基含量20モル%、質量平均分子量12,000）を用いて塗工液5を調製した。

【0093】

例6：上記重合性モノマー（a1）、重合性モノマー（b1）、およびアクリル酸ブチルエステルを40/20/40（モル比）で共重合して得た含フッ素共重合体（B6）（アクリロイル基含量20モル%、質量平均分子量8,000）を用いて塗工液6を調製した。

【0094】

【例7】

含フッ素共重合体（B1）を含まないこと以外は例1と全く同様にして塗工液7を調製し、これを用いてサンプルを得た。

【0095】

【例8】

含フッ素共重合体（B1）の代わりに、含フッ素重合体（D1）を用いたこと以外は、例1と全く同様にして塗工液8を調製し、これを用いてサンプルを得た。

【0096】

【表1】

	耐摩耗性 (%)	密着性	接触角	防汚性	非粘着性	耐候性	外観
例1	5. 5	100/100	108°	1~2回	良好	102°	良好
例2	6. 2	100/100	108°	1~2回	良好	100°	良好
例3	5. 7	100/100	108°	1~2回	良好	98°	良好
例4	4. 8	100/100	108°	1~2回	良好	105°	良好
例5	6. 5	100/100	108°	1~2回	良好	101°	良好
例6	5. 9	100/100	108°	1~2回	良好	100°	良好
例7	4. 9	100/100	73°	5~6回	不良	65°	良好
例8	7. 8	100/100	108°	2~3回	良好	75°	良好

【0097】

【例9】

攪拌機および冷却管を装着した200mLの4つ口フラスコに、2-ブタノン80g、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート10g、トリス(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート10g、2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルホリノプロパン-1-オン0.6g、シリコーン系

レベリング剤「BYK306」0.1gを加えて溶解させ、さらにN-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン0.2g、含フッ素共重合体(B1)を0.2g加えて常温で1時間攪拌して塗工液9を得た。

【0098】

そして、基材にダイコート法により塗工液9を塗工し(ウェット厚さ10μm)、90℃のオーブンで5分間乾燥した後、空気雰囲気中、高圧水銀灯を用いて500mJ/cm²の紫外線を照射し、厚さ2μmの硬化被膜を形成したサンプルを得た。

【0099】

【例10】

硬化被膜を形成していない基材をそのままサンプルとした。

【0100】

【表2】

	鉛筆硬度	密着性	接触角	非粘着性	外観
例9	3H	100/100	108°	良好	良好
例10	4B	—	65°	不良	良好

【0101】

【発明の効果】

本発明によれば、防汚性および剥離性を有し、かつ耐摩耗性に優れ、さらに長期間の使用においても該性能が劣化しない硬化被膜を、一度の塗布工程で形成できる硬化性組成物、該硬化性組成物を用いて形成される上記性能を有する硬化被膜、および該硬化被膜を有する被覆基材を提供できる。該硬化被膜は、フォトマスクの保護層として最適である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 防汚性、剥離性および耐摩耗性に優れ、さらに長期間の使用においても該性能が劣化しない硬化被膜を、一度の塗布工程で形成できる硬化性組成物、および該硬化性組成物を用いて形成される硬化被膜を有する被覆基材の提供。

【解決手段】 活性エネルギー線硬化性の重合性官能基を1個以上有する化合物(A)と、ポリフルオロアルキル基を有する重合性モノマー(a)および光硬化性官能基を有する重合性モノマー(b)を共重合して得られた含フッ素共重合体(B)と、光重合開始剤(C)とを含有する硬化性組成物、および該硬化性組成物を用いて硬化被膜を形成する。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000000044]

1. 変更年月日 1999年12月14日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

氏 名 旭硝子株式会社